

PUB-NO: WO2004096946A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2004096946 A1
TITLE: LIGHT-EMITTING DEVICE
PUBN-DATE: November 11, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAYAMA, YUJI	JP
IWATA, TAKESHI	JP
MATSUSHIMA, YOSHIMASA	JP
HORI, YOJI	JP
TOKITO, SHIZUO	JP
TSUZUKI, TOSHIMITSU	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKASAGO PERFUMERY CO LTD	JP
JAPAN BROADCASTING CORP	JP
NAKAYAMA YUJI	JP
IWATA TAKESHI	JP
MATSUSHIMA YOSHIMASA	JP
HORI YOJI	JP
TOKITO SHIZUO	JP
TSUZUKI TOSHIMITSU	JP

APPL-NO: JP2004005941

APPL-DATE: April 23, 2004

PRIORITY-DATA: JP2003124882A (April 30, 2003)

INT-CL (IPC): C09K011/06, H05B033/14

ABSTRACT:

CHG DATE=20041123 STATUS=O>A light-emitting device such as an organic electroluminescent device is disclosed wherein a platinum complex represented by the following general formula: (wherein ring A and ring B

independently
represent an aromatic ring or an aromatic heterocyclic ring which may
have a
substituent; X represents an oxygen atom or a sulfur atom; R1, R2, R3
and R4
independently represent a hydrogen atom or a substituent; and R1 and
R2, R2 and
R3, and R3 and R4 may respectively combine together to form a ring,
and the
thus-formed rings may further combine together to form a condensed
ring) is
used as a light-emitting layer material, a charge-transporting
material or the
like.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096946 A1(51) 国際特許分類⁷: C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005941

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-124882 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高砂
香料工業株式会社 (TAKASAGO INTERNATIONALCORPORATION) [JP/JP]; 〒1448721 東京都大田区蒲
田五丁目 3 7 番 1 号 Tokyo (JP). 日本放送協会 (NIP-
PON HOSO KYOKAI) [JP/JP]; 〒1508001 東京都渋谷
区神南 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

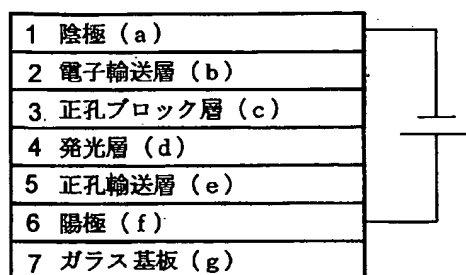
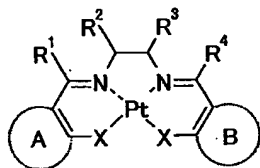
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 裕治
(NAKAYAMA, Yuji) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平
塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会
社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 岩田 武史 (IWATA,
Takeshi) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平塚市西八幡
一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研
究所内 Kanagawa (JP). 松嶋 義正 (MATSUSHIMA,
Yoshimasa) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平塚市西八
幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研
究所内 Kanagawa (JP). 堀 容嗣 (HORI, Yoji) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光素子



- 1...CATHODE (a)
2...ELECTRON TRANSPORTING LAYER (b)
3...POSITIVE HOLE BLOCKING LAYER (c)
4...ELECTROLUMINESCENT LAYER (d)
5...POSITIVE HOLE TRANSPORTING LAYER (e)
6...ANODE (f)
7...GLASS SUBSTRATE (g)

(57) Abstract: A light-emitting device such as an organic electroluminescent device is disclosed wherein a platinum complex represented by the following general formula: (wherein ring A and ring B independently represent an aromatic ring or an aromatic heterocyclic ring which may have a substituent; X represents an oxygen atom or a sulfur atom; R¹, R², R³ and R⁴ independently represent a hydrogen atom or a substituent; and R¹ and R², R² and R³, and R³ and R⁴ may respectively combine together to form a ring, and the thus-formed rings may further combine together to form a condensed ring) is used as a light-emitting layer material, a charge-transporting material or the like.

[続葉有]



〒2540073 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号
高砂香料工業株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP).
時任 静士 (TOKITO, Shizuo) [JP/JP]; 〒1578510 東京
都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放送協会 放
送技術研究所内 Tokyo (JP). 都築 俊満 (TSUZUKI,
Toshimitsu) [JP/JP]; 〒1578510 東京都世田谷区砧一
丁目10番11号 日本放送協会 放送技術研究所内
Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鍾尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al); 〒
1010063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番
14号 ぱんだいビル2階むつみ国際特許事務所千
代田オフィス Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

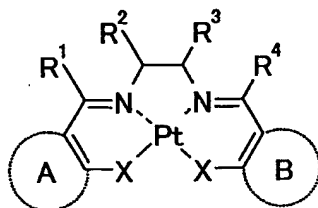
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記一般式で表される白金錯体を、発光層材料、電荷輸送材料などと
して用いた有機電界発光素子などの発光素子。



(式中、環A及び環Bは、夫々独立して、置換基を有してもよい芳香環
または芳香族複素環を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、R¹、
R²、R³及びR⁴は、夫々独立して、水素原子または置換基を表す。但
し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ結合して環を形成して
もよく、該環はさらに結合して縮合環を形成してもよい。)

明 細 書

発光素子

5 技術分野

本発明は、新規な白金錯体を用いた発光素子に関する。詳しくは、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等に好適に使用可能な、新規な白金錯体を用いた発光素子に関する。

10

背景技術

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と略す。）は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な次世代の表示素子として注目を集めている。有機EL素子は、従来用いられてきた液晶に比べて応答速度が速く、かつ自発光型素子であることから、従来の液晶表示素子のようにバックライトを必要とせず、極めて薄型のフラットパネルディスプレイを形成することが可能である。このような有機EL素子は、電界発光現象（EL）を利用した発光デバイスであり、原理的にはLEDと同じであるが、発光材料として有機化合物を使用している点が特徴である。このような有機化合物を発光材料として用いた有機EL素子の例として、蒸着法による多層薄膜を利用した有機EL素子が報告されている。この発光素子は、トリス（8-ヒドロキシキノリナト-O, N）アルミニウム（ Alq_3 ）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（例えば芳香族アミン化合物など）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べ発光特性を大幅に向上させている。

25

ところで、近年、このような有機EL素子を、マルチカラーディスプレイに適用する動きが盛んに検討されているが、高機能なマルチカラーディスプレイを開発するためには、光の三原色である赤色、緑色及び青色のそれぞれ各色の発光素子の特性や発光効率を向上させる必要がある。

5 発光素子特性向上の手段として、有機EL素子の発光層に燐光発光材料を利用することも提案されている。燐光発光は、三重項励起状態からの発光現象であり、一重項励起状態からの発光現象である蛍光発光に比べ高い量子効率を示すことが知られている。このような性質を示す有機化合物を発光材料として用いることで、高い発光効率が達成できるものと

10 期待される。

このような燐光発光物質を用いた有機EL素子としては、既にオルソメタル化イリジウム錯体であるトリス（2-フェニルピリジナト-N, C^{2'}）イリジウム（III）を発光層に用いた素子が報告されている。この報告によれば、このイリジウム錯体は色純度が高く、外部量子効率において9%と極めて良好な値を示す緑色燐光発光物質であることが判明している。しかしながら、赤色や青色の燐光発光物質については、色純度と発光効率を兼ね備えたものが見出されていないのが現状である。特に

15 赤色燐光発光材料を用いた有機EL素子としては、白金錯体である（2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィナト-N, N, N, N）白金（II）（Pt（OEP））を発光層に用いた素子が報告されている（例えば、M. A. Baldoら、「ネイチャー（NATURE）」、第395巻、1998年、第151頁-第154頁参照）。しかしながら、この白金錯体は色純度の高い赤色燐光発光物質であるものの、その外部量子効率は文献中記載の測定方法によると4%程度であり、更なる発光効率の向上が求められている。また近年、

25 ビス〔2-（2'-ベンゾチエニル）ピリジナト-N, C^{3'}〕イリジウ

Δ (III) アセチルアセトナート ($\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$) を発光層に用いた素子が報告されている。この白金錯体は外部量子効率において 7% 程度と比較的良好な値を示すものの、色純度においては $\text{Pt}(\text{OEP})$ にはるかに及ばない。

5 他方、白金錯体として、 $[[2, 2' - [1, 2\text{-フェニレンビス(ニトリロメチリジン)]] \text{ビス[フェノレート]]} - \text{N}, \text{N}', \text{O}, \text{O}']$ 白金(II) が既に知られており、その溶液状態における紫外光吸収現象や蛍光発光現象が報告されている(例えば、M. E. Ivanova ら、「*ジャーナル フィジケスコイ キミー (Zhur. Fiz. Khim.)*」、第 65 巻、1991 年、第 2957 頁—第 2964 頁参照)。

10 しかし、この化合物については、発光素子への応用、置換基による配位子上の環修飾や環そのものの構造変化による該化合物の誘導体合成等は未だ報告されていない。また、該化合物が紫外光吸収現象や蛍光発光現象を示すからといって、これを有機 EL 素子等の発光素子に用いたとしても、15 燐光発光現象を示すかどうか、更には、今日使用されている素子以上の性能を示すかどうかについては容易に想像がつくものではない。

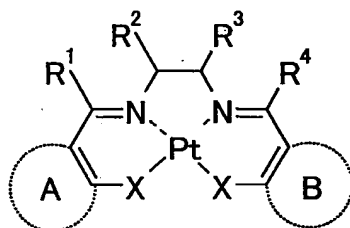
20 以上のように、次世代表示素子の実用化に向けて種々の検討が盛んに行われており、その中でも燐光発光材料を用いた有機 EL 素子は素子の特性向上といった観点から特に脚光を浴びている。しかしながらその研究はまだ端緒に就いたばかりであり、素子の発光特性、発光効率、色純度及び構造の最適化など課題は数多い。これらの課題を解決するために、新規な燐光発光材料の開発、そして更に、その材料の効率的な供給法25の開発が望まれている。

本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、各種分野で利用可能な、
25 発光特性及び発光効率が良好な発光素子を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する白金錯体を用いて製造される発光素子が、優れた発光特性及び発光効率を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

即ち、本発明は、一般式（１）：



- （式中、環 A 及び環 B は、夫々独立して、置換基を有してもよい芳香環または芳香族複素環を表し、X は酸素原子又は硫黄原子を表し、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、夫々独立して、水素原子または置換基を表す。但し、R¹ と R²、R² と R³、R³ と R⁴ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、該環はさらに結合して縮合環を形成してもよい。）
- で表される白金錯体の一種以上を含有することを特徴とする発光素子に関する。

図面の簡単な説明

第 1 図は、有機 EL 素子の層構成を示す模式断面図である。

発明の詳細な説明

本発明の発光素子に用いられる、一般式（１）で表される白金錯体について更に詳細に説明する。

上記一般式(1)中、環A及び環Bは、夫々独立して、置換基を有してもよい芳香環または芳香族複素環を表す。芳香環としては、例えば炭素数6～14の単環、多環或いは縮合環である芳香環が挙げられ、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環等が挙げられる。置換芳香環としては、上記芳香環の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された芳香環が挙げられる。

芳香族複素環としては、例えば炭素数2～15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環、多環或いは縮合環である芳香族複素環が挙げられ、具体的にはフラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピラゾリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられる。置換芳香族複素環としては、上記芳香族複素環の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された芳香族複素環が挙げられる。

前記置換基としては、炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキレンジオキシ基、アリアルオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリアルオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アラルキルチオ基、ヘテロアリアルチオ基、スルフィノ基、スルフィニル基、スルホ基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、スルファモイル

基、置換スルファモイル基、ウレイド基、置換ウレイド基、リン酸アミド基、シリル基、ヒドラジノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ハロゲン原子等が挙げられる。

置換基について更に具体的に説明すると、炭化水素基としては、例えば

5 ばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。この内、アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチル

10 ルペンタン-3-イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～15、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはエテニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、

15 ヘキセニル基等が挙げられる。アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～15、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～6のアルキニル基が挙げられ、具体的にはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。アリール基と

20 しては、例えば炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピフェニ

25

ル基等が挙げられる。アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7～13のアラルキル基が好ましく、具体的にはベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

また、脂肪族複素環基としては、例えば炭素数2～14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジルー2-オン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチエニル基等が挙げられる。

更に、芳香族複素環基としては、例えば炭素数2～15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環式芳香族複素環基、多環式又は縮合環式の芳香族複素環基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、2-プロポキシ基、n-ブトキシ基、

2-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチ
ルオキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-
ジメチルプロピルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-メチルペンチ
ルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ
5 基、5-メチルペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げら
れる。

アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数1~3のアルキレンジ
オキシ基が挙げられ、具体的にはメチレンジオキシ基、エチレンジオキ
シ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

10 アリールオキシ基としては、例えば炭素数6~14のアリールオキシ
基が挙げられ、具体的にはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アン
トリルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数7~12のアラルキルオ
キシ基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシ基、2-フェニルエトキ
15 シ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フ
ェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ
基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニル
ペンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペン
チルオキシ基、4-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチル
20 オキシ基、1-フェニルヘキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキ
シ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、4-フェニルヘキシルオキシ基、
5-フェニルヘキシルオキシ基、6-フェニルヘキシルオキシ基等が挙
げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、例えば異種原子として少なくとも
25 1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原
子を含んでいる、炭素数2~14のヘテロアリールオキシ基が挙げられ、

具体的には、2-ピリジルオキシ基、2-ピラジルオキシ基、2-ピリミジルオキシ基、2-キノリルオキシ基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えばカルボン酸由来の炭素数2～18のアシルオキシ基が挙げられ、具体的にはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、
5 プチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数1～18のアシル
10 基が挙げられ、具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、プチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2～19のアルコキシカルボニル基が挙げられ、
15 具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、
20 シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8～15のアラルキルオキシカルボ
25 ニル基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシカルボニル基、フェニルエトキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル等が

挙げられる。

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数 1 ～ 6 のアルキルチオ基が挙げられ、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、*n*-
5 プチルチオ基、2-プチルチオ基、イソプチルチオ基、*tert*-プチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。アリールチオ基としては、例えば炭素数 6 ～ 14 のアリールチオ基が挙げられ、具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。アラルキルチオ基としては、例えば炭素数 7 ～ 12 のア
10 ラルキルチオ基が挙げられ、具体的にはベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。ヘテロアリールチオ基としては、例えば異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1 ～ 3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数 2 ～ 14 のヘテロアリールチオ基が挙げられ、具体的には、例えば 4-ピリジルチオ基、2-ベン
15 ズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等が挙げられる。

スルフィニル基としては、例えば $R-SO-$ (R は、上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等を表す。) で表される置換スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基の具体例としては、メタンスルフィニル基、
20 ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。スルホニル基としては、例えば $R-SO_2-$ (R は、上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等
を表す。) で表される置換スルホニル基が挙げられる。スルホニル基の具体例としては、メタンスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基等が挙げられる。

25 置換アミノ基としては、アミノ基の 1 個又は 2 個の水素原子が上記アルキル基、上記アリール基又はアミノ基の保護基等の置換基で置換され

たアミノ基が挙げられる。保護基としては、例えば、「プロテクティブ
グループス イン オーガニック シンセシス セカンド エディショ
ン (PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC S
YNTHESIS Second Edition)」、ジョン ウイリ
ー アンド サンズ社 (JOHN WILEY & SONS, INC.)
5 に記載されるような、従来アミノ保護基として用いられるものの何れを
も使用することができる。アミノ保護基の具体例としては、アルキル基、
アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ
ールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基及びスルホニ
ル基等が挙げられる。
10

アルキル基で置換されたアミノ基、即ちアルキル基置換アミノ基の具
体例としては、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N,
N-ジエチルアミノ基、N, N-ジイソプロピルアミノ基、N-シクロ
ヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。アリ
ール基で置換されたアミノ基、即ちアリール基置換アミノ基の具体例と
15 しては、N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N-ナ
フチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジ
アリールアミノ基が挙げられる。アラルキル基で置換されたアミノ基、
即ちアラルキル基置換アミノ基の具体例としては、N-ベンジルアミノ
20 基、N, N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が
挙げられる。

アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例として
は、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピ
パロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベ
ンゾイルアミノ基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基で置換され
25 たアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、メ

トキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*n*-プロポキシカルボニルアミノ基、*n*-ブトキシカルボニルアミノ基、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。スルホニル基で置換されたアミノ基、即ちスルホニルアミノ基の具体例としては、メタンスルホニルアミノ基、*p*-トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

置換カルバモイル基としては、カルバモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等の置換基で置換されたカルバモイル基が挙げられ、具体的には*N*-メチルカルバモイル基、*N*, *N*-ジエチルカルバモイル基、*N*-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。置換スルファモイル基としては、スルファモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等の置換基で置換されたスルファモイル基が挙げられ、具体的には*N*-メチルスルファモイル基、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル基、*N*-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。置換ウレイド基としては、ウレイド基中の窒素原子上の少なくとも一つの水素原子が上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等の置換基で置換されたウレイド基が挙げられ、具体的には*N*-メチルウレイド基、*N*-フェニルウレイド基等が挙げられる。

リン酸アミド基としては、リン酸アミド基中のリン酸基の少なくとも
1個の水素原子が上記アルキル基、アリール基、アラルキル基等の置換
基で置換された置換リン酸アミド基が挙げられ、具体的にはジエチルリ
ン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。シリル基とし
ては、例えばケイ素原子上の3個の水素原子が上記アルキル基、アリー
ル基、アラルキル基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げら
れ、具体的にはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル
基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が
挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、
ヨウ素原子等が挙げられる。

これらの置換基の中でも、炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素
環基、アルコキシ基、アルキレンジオキシ基、アリールオキシ基、アラ
ルキルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、
アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオ
キシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ
基、ヘテロアリールチオ基、スルフィニル基、スルホニル基、置換アミ
ノ基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、置換ウレイド基、
リン酸アミド基又はシリル基は、上記置換基の群から選ばれる基によっ
てさらに置換されていてもよい。

一般式(1)中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表す。特に好ましいX
としては酸素原子が挙げられる。

一般式(1)中、R¹及びR⁴は、夫々独立して、水素原子または置換
基を表す。置換基としては、炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素
環基等が挙げられる。炭化水素基、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基
は、環A及び環Bの説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられ
る。またこれらの置換基は、環A及び環Bの説明において詳述した置換

基の群から選ばれる基によってさらに置換されていてもよい。

一般式(1)中、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して、水素原子または置換基を表す。該置換基としては、炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリー
5 ルオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、シアノ基等が挙げられる。炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリー
10 ルオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基及びシアノ基は、環A及び環Bの説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられる。また、炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリー
ルオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基及び置換カルバモイル基は、環A及び環Bの説明において詳述した置換基の群から選ばれる基によってさらに置換されていてもよい。

また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 が結合して環を形成した場合の例としては、置換基を有してもよい含窒素芳香族複素環が挙げられる。置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環としては、含窒素芳香族複素環及び置換含窒素芳香族複素環が挙げられる。

含窒素芳香族複素環は、例えば炭素数2～15で、少なくとも白金中心に配位可能な1個の窒素原子を異種原子として有する芳香族複素環であり、さらに1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を有してもよい。更に、白金中心に配位する窒素原子に隣接する二つの原子は炭素原子であることが好ましい。また、前記含窒素芳香族複素環は、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の含窒素芳香族複素環、
25 多環或いは縮合環の含窒素芳香族複素環である。含窒素芳香族複素環の

具体例としては、例えばピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソキノリン環、キナゾリン環、ナフチリジン環等が挙げられる。置換含窒素芳香族複素環としては、上記含窒素芳香族複素環の少なくとも1個の水素原子が置換基によって置換された含窒素芳香族複素環が挙げられる。該置換基としては、
5 環A及び環Bの説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられる。

R^2 と R^3 が結合して環を形成した場合の例としては、例えば置換基を有していてもよい脂肪族環、置換基を有していてもよい脂肪族複素環、置換基を有していてもよい芳香環、置換基を有していてもよい芳香族複素環が挙げられる。置換基を有していてもよい脂肪族環としては、脂肪族環及び置換脂肪族環が挙げられる。脂肪族環としては、例えば炭素数3～14で、3～8員の単環の脂肪族環、多環或いは縮合環の脂肪族環が挙げられる。脂肪族環の具体例としては、例えばシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、デカリン環等
10 が挙げられる。置換脂肪族環としては、上記脂肪族環の少なくとも1個の水素原子が置換基によって置換された脂肪族環が挙げられる。該置換基としては、環A及び環Bの説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられる。

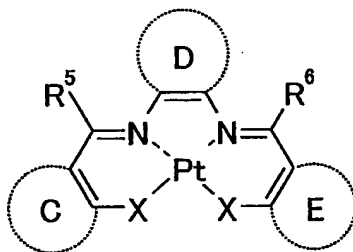
置換基を有していてもよい脂肪族複素環としては、脂肪族複素環及び置換脂肪族複素環が挙げられる。脂肪族複素環としては、例えば炭素数2～14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環、多環或いは縮合環の脂肪族複素環が挙げられる。脂肪族複素環の具体例としては、例えば
20 ピロリジン-2-オン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロチオフェ

ン環等が挙げられる。置換脂肪族複素環としては、上記脂肪族複素環の少なくとも1個の水素原子が置換基によって置換された脂肪族複素環が挙げられる。前記置換基としては、環A及び環Bの説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられる。

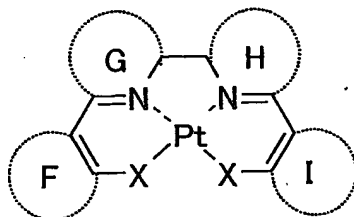
- 5 置換基を有していてもよい芳香環及び置換基を有していてもよい芳香族複素環としては、環A及び環Bの説明において詳述した環と同様の例が挙げられる。

- 10 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 がそれぞれ結合して形成した環は、夫々さらに結合して縮合環を形成してもよい。該縮合環の具体例としては、例えばキノリン環、ジヒドロキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、1, 10-フェナンスロリン環、4, 5-ジアザフルオレン-9-オン環等が挙げられる。

一般式(1)で表される白金錯体の好ましい例としては、一般式(1a)：



及び、一般式(1b)：

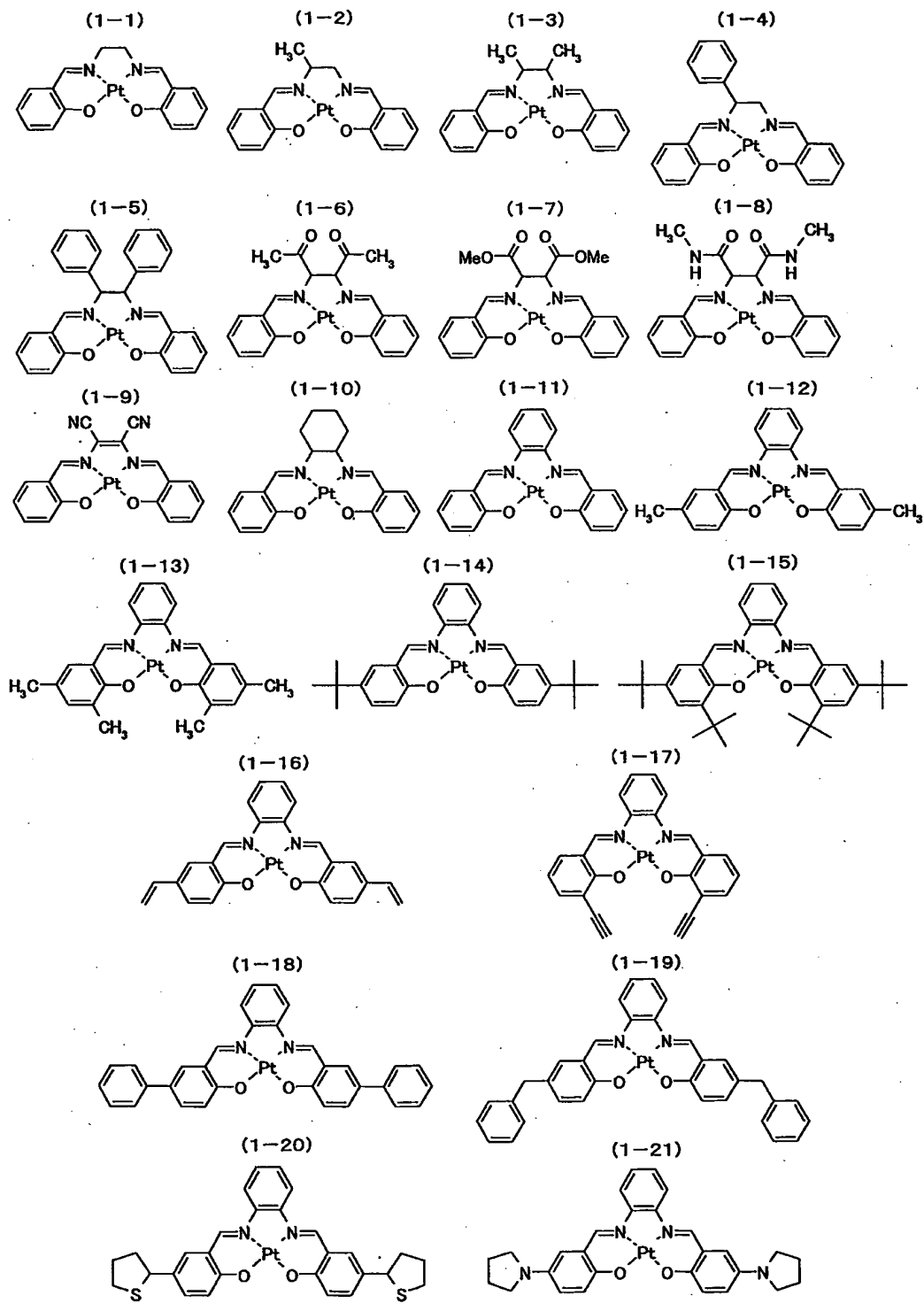


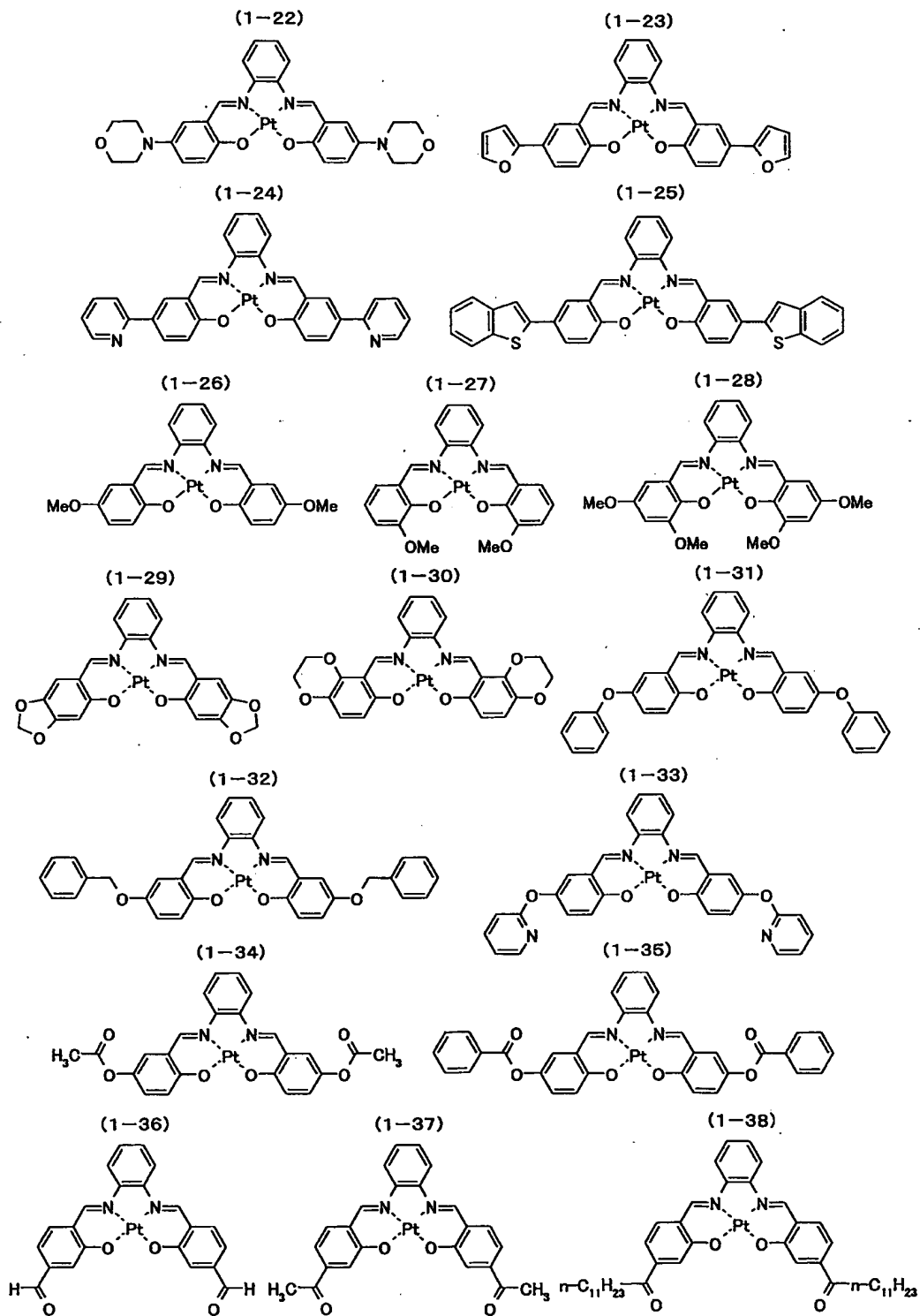
(式中、環C、環D、環E、環F及び環Iは、夫々独立して、置換基を有していてもよい芳香環を表し、環G及び環Hは、夫々独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を表し、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R⁵及びR⁶は、夫々独立して、水素原子又は置換基を表す。但し、R⁵と環D、R⁶と環D、環Gと環Hは、それぞれ結合して縮合環を形成してもよい。)

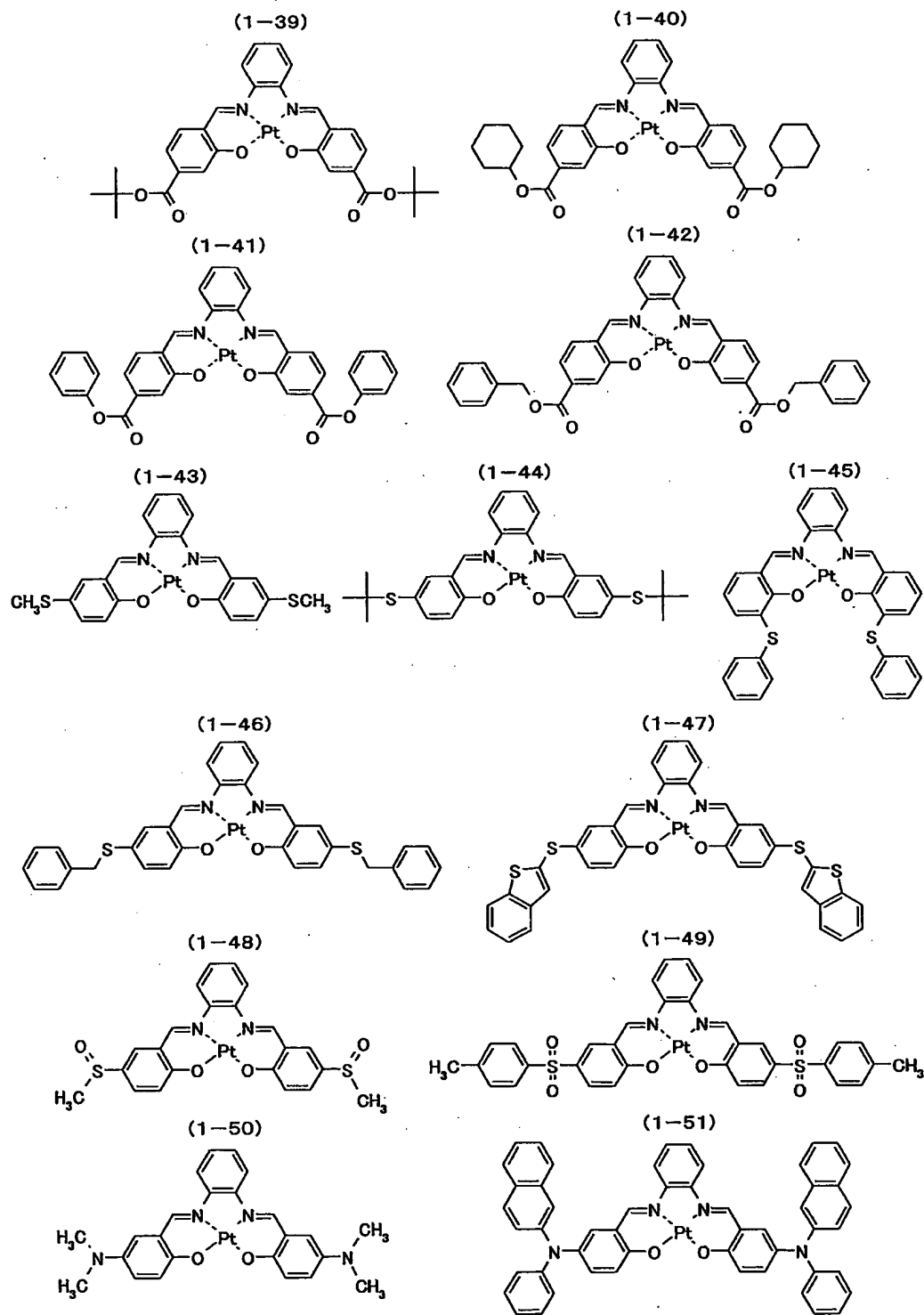
で表される白金錯体が挙げられる。

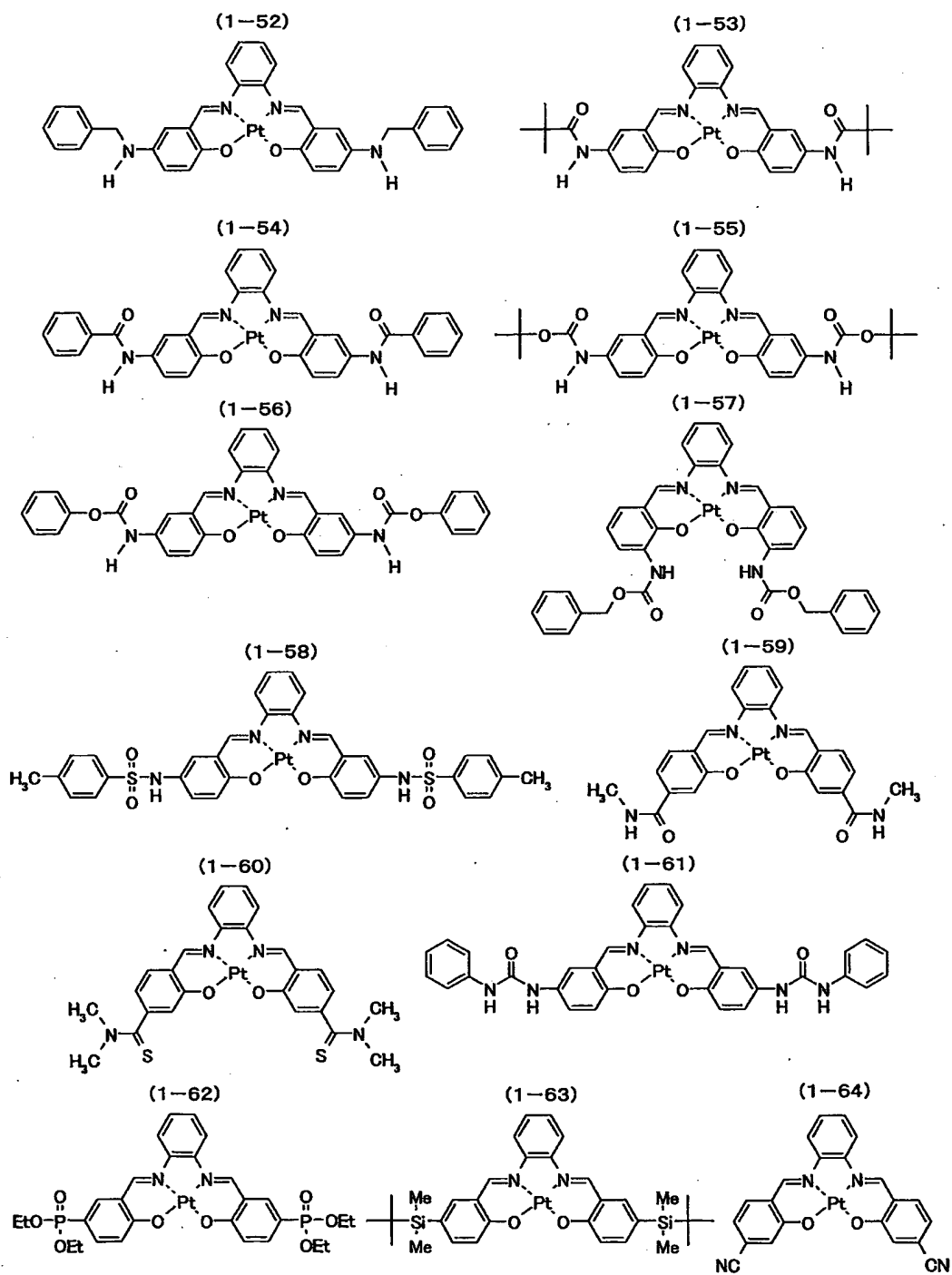
上記するように、一般式(1a)及び一般式(1b)中、環C、環D、環E、環F及び環Iは、夫々独立して、置換基を有していてもよい芳香環を表す。置換基を有していてもよい芳香環としては、環A及び環Bの説明で詳述した環と同様の例が挙げられる。また、環G及び環Hは、夫々独立して、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を表す。置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環としては、R¹とR²、R³とR⁴がそれぞれ結合して形成した環の説明において詳述した環と同様の例が挙げられる。また、式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、特に好ましいXとしては酸素原子が挙げられる。R⁵及びR⁶は、夫々独立して、水素原子又は置換基を表し、置換基としては、R¹及びR⁴の説明において詳述した置換基と同様の例が挙げられる。R⁵と環D、R⁶と環D、環Gと環Hが結合して形成した縮合環としては、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴がそれぞれ結合して形成した環由来の縮合環の説明において詳述した環と同様の例が挙げられる。

本発明における、一般式(1)で表される白金錯体の具体例としては、例えば、以下の(1-1)～(1-96)の化合物が挙げられる。

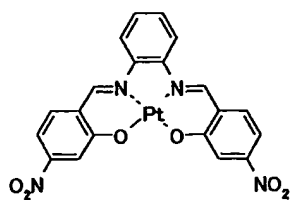




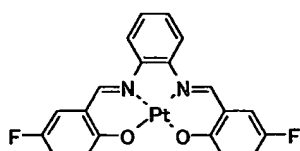




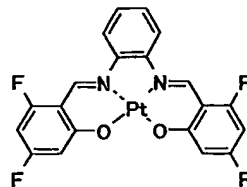
(1-65)



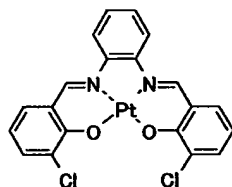
(1-66)



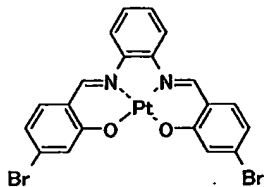
(1-67)



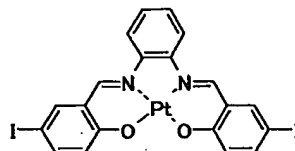
(1-68)



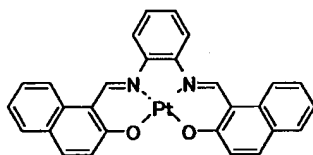
(1-69)



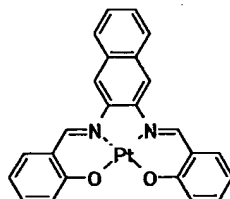
(1-70)



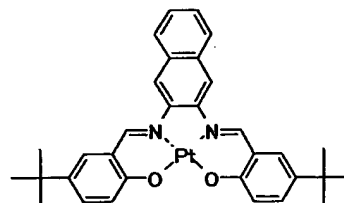
(1-71)



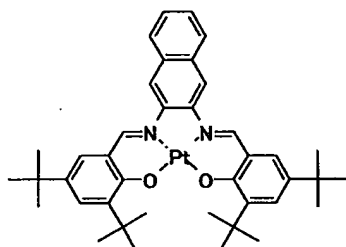
(1-72)



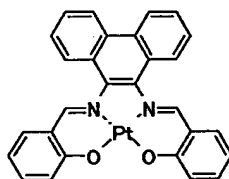
(1-73)



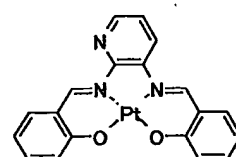
(1-74)



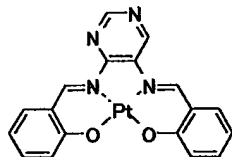
(1-75)



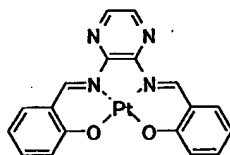
(1-76)



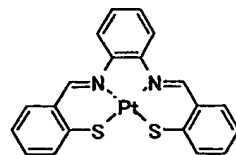
(1-77)



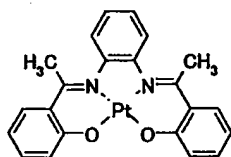
(1-78)



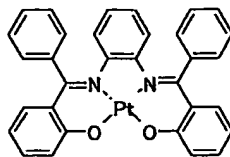
(1-79)



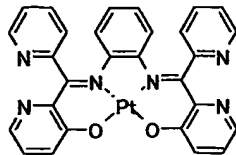
(1-80)

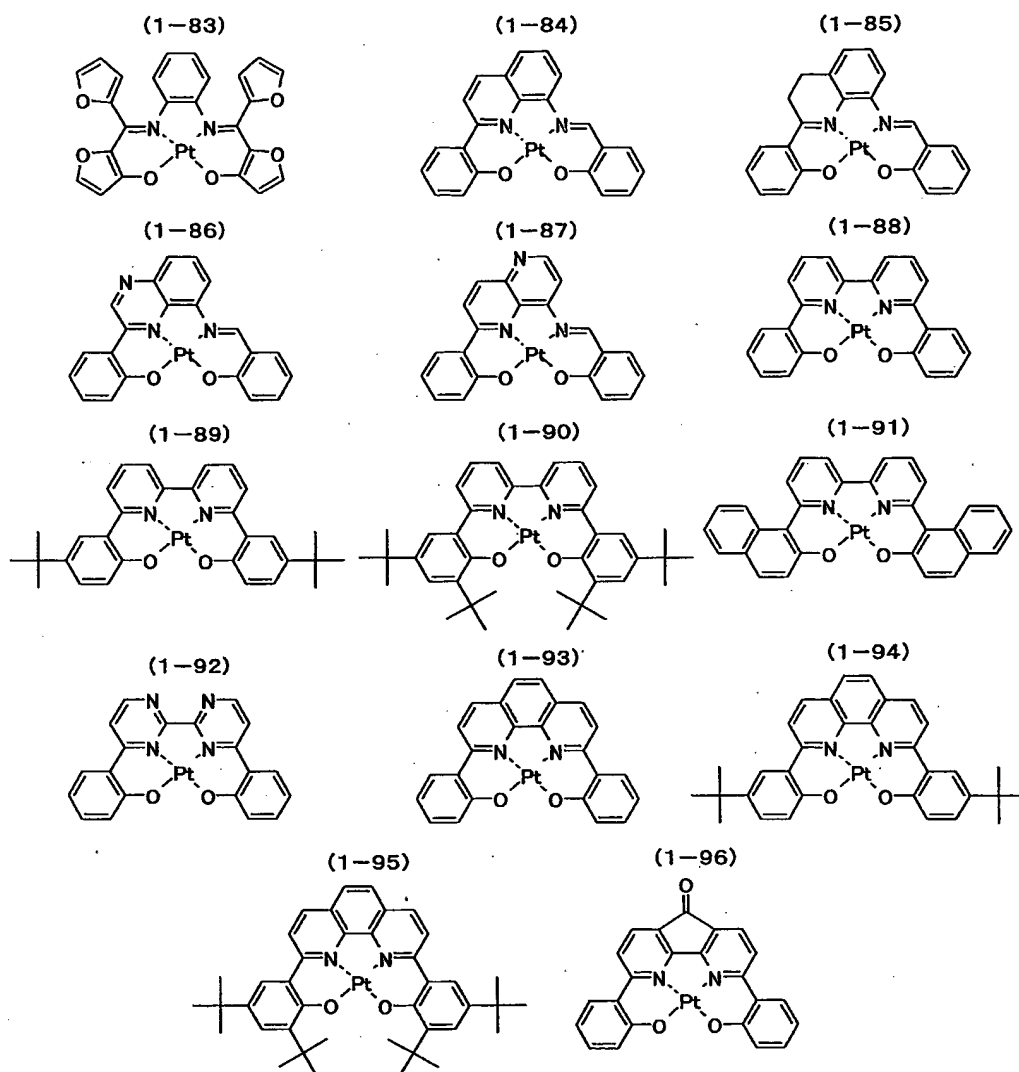


(1-81)



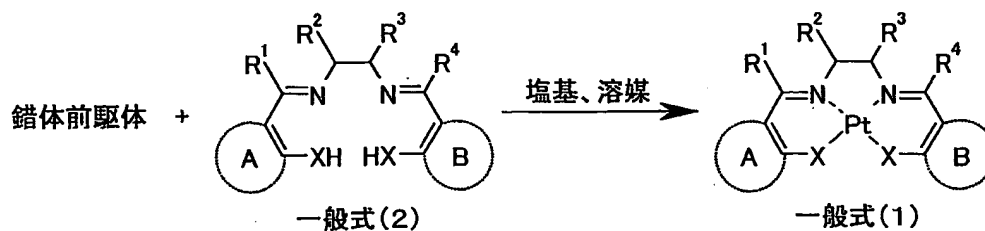
(1-82)





次に本発明の発光素子に用いられる、一般式（１）で表される白金錯体（以下、白金錯体（１）と略記）の製造方法について、下記の反応スキームで説明する。

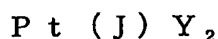
<スキーム１>



本発明の白金錯体（１）は、錯体前駆体と一般式（２）で表される化合物（以下、「化合物（２）」と略記する。）を、適当な塩基及び適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより、容易に製造することができる。

5 以下、白金錯体（１）を製造するために用いられる原料化合物について説明する。

スキーム１中、錯体前駆体は、無機白金化合物或いは有機白金錯体のいずれでもよいが、有機白金錯体がより好ましいものである。好ましい無機白金化合物としては、 PtY_2 （Ｙはハロゲン原子を表す。）及び M_2PtY_4 （Ｙはハロゲン原子を表し、Ｍはアルカリ金属を表す。）が挙げられる。Ｙで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。Ｍで表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。具体的な無機白金化合物としては、塩化白金（II）、臭化白金（II）、ヨウ化白金（II）、塩化白金酸（II）ナトリウム、塩化白金酸（II）カリウム、臭化白金酸（II）カリウム等が例示される。好ましい有機白金錯体としては、一般式（３）：



（式中、Ｊは非共役ジエン化合物を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）

20 で表される白金ジエン錯体が挙げられる。

一般式（３）中、Ｊで表される非共役ジエン化合物は環状でも非環状でもよく、非共役ジエン化合物が環状非共役ジエン化合物である場合には、単環状、多環状、縮環状或いは架橋環状のいずれであってもよい。また、非共役ジエン化合物は、置換基で置換された非共役ジエン化合物、
25 即ち置換非共役ジエン化合物でもよい。前記置換基は、本発明の製造方法に悪影響を与えない置換基であれば特に限定されないが、該置換基と

しては、上記白金錯体の説明で詳述した置換基と同様の基が挙げられる。
好ましい非共役ジエン化合物として、1, 5-シクロオクタジエン、ビ
シクロ[2, 2, 1]ヘプター-2, 5-ジエン、1, 5-ヘキサジエン
等が挙げられ、特に好ましい非共役ジエン化合物として、1, 5-ヘキ
5 サジエンが挙げられる。Yで表されるハロゲン原子としてはフッ素原子、
塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特に塩素原子及び臭素
原子が好ましい。

スキーム1中、化合物(2)は白金金属中心に配位可能な二つの窒素
原子と、白金金属中心に結合可能な二つのヒドロキシル基又は二つのメ
10 ルカプト基を有する四座配位子である。一般式(2)中、環A、環B、
X、R¹、R²、R³及びR⁴は前記と同様である。化合物(2)の具体例
としては、本発明における白金錯体の具体例である(1-1)～(1-
96)の化合物から各々白金金属を除き、Xに水素原子を各々1つずつ
加えた化合物である化合物(2-1)～(2-96)が挙げられる。

15 次に、本発明の発光素子に用いられる白金錯体(1)の製造法につい
て説明する。まず、化合物(2)の使用量は、錯体前駆体に対して通常
0.5～20当量、好ましくは0.8～10当量、より好ましくは1.
0～2.0当量である。

上記スキームにおいて、白金錯体(1)の製造は、溶媒の存在下で行
20 うことが望ましい。好ましい溶媒としては、例えば、N, N-ジメチル
ホルムアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミ
ド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、ジクロロメタン、1,
2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼ
ン等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタ
25 ン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエ
ン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピ

ルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、
5 メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ
10 て用いてもよい。より好ましい溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、
15 プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、水等が挙げられる。これら溶媒も夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ用いてもよく、特に水との混合溶媒が好ましい。溶媒の使用量は反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、錯体前駆体に対して通常1~200倍容量、好ましくは1~50倍容量の範囲から適宜選択される。

25 また、反応は塩基の存在下で行うことが望ましい。塩基としては無機塩基、有機塩基等が挙げられる。好ましい無機塩基としては、水酸化リ

チウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水素化ナトリウム等の金属水素化物類が挙げられる。好ましい有機塩基

5 としては、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.

10 3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、トリ-*n*-ブチルアミン、*N*-メチルモルホリン等の有機アミン類、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等の有機アルカリ金属化合物類、塩化ブチルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム等のグリニャール試薬等が挙げら

15 れる。塩基の使用量は化合物(2)に対して通常1~10当量、好ましくは1.5~5当量、より好ましくは2~3当量の範囲から適宜選択される。

また本製造法においては、錯体前駆体、化合物(2)及び塩基の三者を同時に混合して反応を開始してもよいし、化合物(2)と塩基を予め

20 反応させた後に錯体前駆体を投入してもよい。また、錯体前駆体に対し、化合物(2)と塩基を予め反応させたものを投入してもよい。

上記製造方法は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。また、上記製造方法は、超音波発生装置を併用して行うことができる。反応温度は、通常

25 25~300℃、好ましくは60~200℃、より好ましくは80~150℃の範囲から適宜選択される。反応時間は、反応温度その他溶媒

や塩基といった反応条件により自ずから異なるが、通常10分～72時間、好ましくは30分～48時間、より好ましくは1～12時間の範囲から適宜選択される。

このようにして得られた白金錯体は、必要に応じて後処理、単離及び
5 精製を行うことができる。後処理の方法としては例えば、反応物の抽出、沈殿物の濾過、溶媒の添加による晶析、溶媒の留去等が挙げられ、これら後処理を単独で或いは併用して行うことができる。単離及び精製の方法としては、例えば、カラムクロマトグラフィー、再結晶、昇華等が挙げられ、これらを単独で或いは併用して行うことができる。

10 上記の製造法によって得られた白金錯体(1)は、発光素子、特に有機EL素子における燐光発光材料として有用である。

次に、本発明の発光素子について説明する。本発明の発光素子は、白金錯体(1)を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、該白金錯体からの発光を利用するもの、または該白金錯体を電荷輸送材料として利用するものが好ましい。代表的な発光素子
15 としては有機EL素子を挙げることができる。

本発明の発光素子は、白金錯体(1)の少なくとも一種を含有していればよく、一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層に該白金錯体(1)
20 の少なくとも一種を含有する。該白金錯体(1)は、少なくとも一種が含有されていればよく、二種以上適宜組み合わせで含有させてもよい。例えば、白金錯体(1)を、有機EL素子の発光層のドーピング材料として用いる場合、色純度に優れるとともに、従来知られた素子に比べ、外部量子効率、発光効率共に優れた素子を得ることができる。

25 本発明の発光素子における有機層(有機化合物層)の形成方法は、特に限定されないが、通常抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、

分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面から抵抗加熱蒸着及びコーティング法が好ましい方法である。

本発明の発光素子は、陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有しても良く、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであっても良い。これら各層の形成においては、それぞれ従来から知られた種々の材料を用いることが可能である。これらの層について更に具体的に説明する。

まず、陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、陽極形成材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などが用いられ、仕事関数が4 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（以下、「ITO」と略称する。）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性などの点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、さらに好ましくは100 nm～500 nmである。

陽極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの基板上に層形成される。基板としてガラスを用いる場合、その

材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダ石灰ガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が採られるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、ITO分散物の塗布などの方法により膜形成がなされる。陽極は、洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などが挙げられ、具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属およびその弗化物、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属及びその弗化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、仕事関数が4 eV以下の材料が好ましく、より好ましい材料は、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。

陰極は、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適時選択可能であるが、通常10 nm～5 μm

の範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、さらに好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金で極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させても良い。陰極及び陽極のシート抵抗は低い方が好ましい。

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から電子を注入することができる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何れのものでも良い。発光層の中には発光効率の高い蛍光材料及びリン光材料をドーピングすることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン系化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体(1)等が挙げられる。上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より

好ましくは5 nm～1 μmであり、さらに好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の作製方法は、特に限定されるものではないが、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インク
5 ジェット法、LB（レーザービーム）法等の方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。具体例としては、カルバゾール誘導体、
10 トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体（1）等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は
20 特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、さらに好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。正孔注入層、正孔輸送層の
25 作製方法は、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、

ディップコート法等)、インクジェット法等の各種方法が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶剤中に溶解または分散することができる。このとき樹脂成分としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいものが選択される。

電子注入層、電子輸送層の材料の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バソクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンテトラカルボン酸又はペリレンテトラカルボン酸等の酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体(1)等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲が好ましく、より好ましくは5nm~1

μm であり、さらに好ましくは $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ である。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合には、材料は樹脂成分と共に溶解または分散される。このとき、樹脂成分として、正孔注入層及び正孔輸送層の場合に例示したものをを用いることができる。

保護層の材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば何れのものでも用いることができる。保護層材料の具体例としては、インジウム、錫、鉛、金、銀、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、酸化マグネシウム、二酸化珪素、三酸化二アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニッケル、酸化カルシウム、酸化バリウム、三酸化二鉄、三酸化ニイッテルビウム、酸化チタンなどの金属酸化物、弗化マグネシウム、弗化リチウム、弗化アルミニウム、弗化カルシウムの金属弗化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着

法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法などが適用できる。

発明を実施するための最良の態様

以下に、実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

以下の参考例において、測定に用いられた装置は次の通りのものである。

(1) 200MHz ^1H -NMRスペクトル解析: GEMINI 200 0型装置 (バリアン社製)

(2) 500MHz ^1H -NMRスペクトル解析: DRX-500型装置 (ブルカー社製)

(3) 吸収スペクトル解析: V-550 (JASCO製)

(4) 発光スペクトル解析: F-4500 (日立製)

参考例1: 例示化合物 (2-11) (2, 2'-[1, 2-フェニレンビス (ニトリロメチリジン)] ビスフェノール) の製造

1, 2-フェニレンジアミン (2.5g、23.12mmol、1.0当量) のエタノール (50mL) 溶液に、サリチルアルデヒド (5.4mL、50.86mmol、2.2当量) を滴下し、室温で3時間攪拌した。得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、エタノール及びヘキサンで洗浄後、減圧下加熱乾燥することで例示化合物 (2-11) を橙色の粉末として7.0g得た。収率95.7%。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 6.92 (dt, $J=0.6$, 7.2 Hz, 2H), 7.04 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.18–7.46 (m, 8H), 8.64 (s, 2H), 13.04 (s, 2H).

参考例2: 例示化合物 (2-14) (2, 2'-[1, 2-フェニレンビス (ニトリロメチリジン)] ビス (4-tert-ブチルフェノール)) の製造

1, 2-フェニレンジアミン (276 mg, 2.55 mmol, 1.0 当量) のエタノール (5 mL) 溶液に、5-tert-ブチルサリチルアルデヒド (1.00 g, 5.61 mmol, 2.2 当量) のエタノール (5 mL) 溶液を滴下し、還流条件にて8時間攪拌した。得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、エタノール及びヘキサンで洗浄後、減圧下加熱乾燥することで例示化合物 (2-14) を橙色の粉末として670 mg 得た。収率61.3%。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.32 (s, 18H), 6.99 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.15–7.48 (m, 8H), 8.64 (s, 2H), 12.84 (s, 2H).

参考例3: 例示化合物 (2-15) (2, 2'-[1, 2-フェニレンビス (ニトリロメチリジン)] ビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)) の製造

1, 2-フェニレンジアミン (1.47 g, 13.58 mmol, 1.0 当量) 及び3, 5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド (7.00 g, 29.87 mmol, 2.2 当量) の混合物に、エタノール (100 mL) を加えて還流下40時間攪拌した。得られた黄橙色の懸濁液から結晶を濾取し、減圧下加熱乾燥することで例示化合物 (2-15) を黄色の粉末として5.90 g 得た。濾液を20 mLまで濃縮した後、さらに還流下48時間攪拌することで得られた黄橙色の懸濁液から結晶

を濾取し、減圧下加熱乾燥することで例示化合物(2-15)を黄色の粉末として1.20 g得た。通算収率96.6%。

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): 1.32 (s, 18H),
1.42 (s, 18H), 7.26 (d, J=2.4 Hz, 2H), 7.
27-7.37 (m, 4H), 7.45 (d, J=2.4 Hz, 2H),
8.69 (s, 2H), 13.59 (s, 2H).

参考例4: 例示化合物(2-26)(2,2'-[1,2-フェニレンビス(ニトリロメチリジン)]ビス(4-メトキシフェノール))の製造

1,2-フェニレンジアミン(787 mg、7.28 mmol、1.
0当量)のエタノール(20 mL)溶液に、5-メトキシサリチルアル
デヒド(2.0 mL、16.02 mmol、2.2当量)を滴下し、室
温で8時間攪拌した。得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、減圧下
加熱乾燥することで例示化合物(2-26)を赤橙色の粉末として3.
4 g得た。収率96.5%。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 3.80 (s, 6H), 6.
89 (t, J=1.8 Hz, 2H), 6.99 (d, J=1.8 Hz, 4
H), 7.20-7.40 (m, 6H), 8.60 (s, 2H), 12.5
8 (s, 2H).

参考例5: 例示化合物(2-27)(2,2'-[1,2-フェニレンビス(ニトリロメチリジン)]ビス(6-メトキシフェノール))の製造

1,2-フェニレンジアミン(1.0 g、9.25 mmol、1.0
当量)及びオーバニリン(3.1 g、20.35 mmol、2.2当量)
の混合物に、エタノール(100 mL)を加え、室温で8時間攪拌した。
得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、減圧下加熱乾燥することで例
示化合物(2-27)を赤橙色の粉末として3.2 g得た。収率91.
9%。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 3.90 (s, 6H), 6.86 (dd, J=7.6, 8.2 Hz, 2H), 6.99 (t, J=7.4 Hz, 2H), 7.00 (t, J=7.4 Hz, 2H), 7.15–7.40 (m, 4H), 8.63 (s, 2H), 13.17 (s, 2H).

5 参考例6：例示化合物(2-72)(2, 2'-[2, 3-ナフタレンジイルビス(ニトリロメチリジン)]ビスフェノール)の製造

2, 3-ジアミノナフタレン(1.0 g、6.32 mmol、1.0当量)のエタノール(150 mL)溶液に、サリチルアルデヒド(1.5 mL、13.90 mmol、2.2当量)を滴下し、還流条件にて8
10 時間攪拌した。得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、減圧下加熱乾燥することで例示化合物(2-72)を橙色の粉末として1.9 g 得た。収率81.3%。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 6.95 (dt, J=1.0, 7.2 Hz, 2H), 7.07 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.34
15 –7.55 (m, 6H), 7.60 (s, 2H), 7.81–7.95 (m, 2H), 8.75 (s, 2H), 13.02 (s, 2H).

参考例7：例示化合物(2-73)(2, 2'-[2, 3-ナフタレンジイルビス(ニトリロメチリジン)]ビス(4-tert-ブチルフェノール))の製造

20 2, 3-ジアミノナフタレン(807 mg、5.10 mmol、1.0当量)のエタノール(100 mL)溶液に、5-tert-ブチルサリチルアルデヒド(2.0 g、11.22 mmol、2.2当量)を滴下し、還流条件にて15時間攪拌した。得られた橙色の懸濁液から結晶を濾取し、減圧下加熱乾燥することで、例示化合物(2-73)を橙色
25 の粉末として1.44 g 得た。収率59.0%。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 1.33 (s, 18H), 7.

0.1 (dd, $J = 1.0, 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.41 (s, 2H),
7.45–7.55 (m, 4H), 7.59 (s, 2H), 7.80–7.
92 (m, 2H), 8.75 (s, 2H), 12.81 (s, 2H).

参考例 8-1～8-3 例示化合物 (2-88) (2, 2'-
5 -ビピリジン)-6, 6'-ジイルビスフェノール)) の製造

参考例 8-1: 6-(2-メトキシフェニル)-2, 2'-ビピリジン
の製造

反応フラスコに還流管及び滴下漏斗を取り付け、装置全体を減圧下加
熱乾燥した後に内部を窒素置換した。次いでジエチルエーテル (20 m
10 L) 及び金属リチウム片 (702 mg、101.18 mmol、2-ブ
ロモアニソールに対して 2.1 当量) を反応器内に仕込み、2-ブロ
モアニソール (6.0 mL、48.18 mmol、1.5 当量) のジエチ
ルエーテル (20 mL) 溶液を、内容物が緩やかに還流するように滴下
速度を調整しながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、還流下でさら
15 に 1 時間加熱することで、2-メトキシフェニルリチウムのジエチルエ
ーテル溶液を調製した。

反応器内に 2, 2'-ビピリジン (5.0 g、32.01 mmol、
1.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次にジエチルエーテル (1
00 mL) を加え、氷浴を用いて内容物を 5℃ に冷却した。この中に、
20 上記で調製した 2-メトキシフェニルリチウムのジエチルエーテル溶液
を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに室温で 12 時間攪拌した。得
られた黒紫色の反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液にゆっくりと注ぎ、
有機層を分液した後に水層を塩化メチレンで抽出した。有機層をまとめ
て減圧濃縮し、得られた残渣をアセトン (50 mL) に溶解させた後、
25 過マンガン酸カリウム (2.0 g、12.66 mmol、0.4 当量)
のアセトン (200 mL) 溶液を滴下した。滴下終了後得られた茶色の

懸濁液にセライトを加えた後吸引濾過し、濾液を濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン／酢酸エチル＝15／1）で粗精製することで、中間体である6-（2-メトキシフェニル）-2, 2'-ビピリジンを赤色の粘潤なオイルとして3.9 g得た。収率46.4%。これ以上の精製を行うことなく、次の反応を行った。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): 3.88 (s, 3H), 7.03 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.13 (dt, $J=1.0, 7.4$ Hz, 1H), 7.29 (ddd, $J=1.2, 4.8, 7.6$ Hz, 1H), 7.40 (ddd, $J=1.0, 1.8, 7.4$ Hz, 1H), 7.74-7.84 (m, 2H), 7.92 (dd, $J=1.2, 7.8$ Hz, 1H), 8.01 (dd, $J=1.8, 7.8$ Hz, 1H), 8.34 (dd, $J=1.2, 7.6$ Hz, 1H), 8.57 (dt, $J=8.0, 1.0$ Hz, 1H), 8.68 (ddd, $J=1.0, 1.8, 4.8$ Hz, 1H).

参考例8-2: 6, 6'-ジ（2-メトキシフェニル）-2, 2'-ビピリジンの製造

金属リチウム片（325 mg、46.85 mmol、2-ブロモアニソールに対して2.1当量）、2-ブロモアニソール（2.8 mL、22.31 mmol、1.5当量）及びジエチルエーテル（20 mL）から、上記と同様の手順で2-メトキシフェニルリチウムのジエチルエーテル溶液を調製した。

窒素置換した反応フラスコに、参考例8-1で製造した6-（2-メトキシフェニル）-2, 2'-ビピリジン（3.9 g、14.87 mmol、1.0当量）のジエチルエーテル（80 mL）溶液を仕込み、氷浴を用いて内容物を5℃に冷却した。この中に、上記で調製した2-メトキシフェニルリチウムのジエチルエーテル溶液を1時間かけて滴下し、

滴下終了後さらに室温で12時間攪拌した。得られた黒紫色の反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液にゆっくりと注ぎ、有機層を分液した後に水層を塩化メチレンで抽出した。有機層をまとめて減圧濃縮し、得られた残渣をアセトン(50 mL)に溶解させた後、過マンガン酸カリウム(1.0 g、6.33 mmol、0.4当量)のアセトン(100 mL)溶液を滴下した。滴下終了後得られた懸濁液にセライトを加えた後に吸引濾過し、濾液を濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製し、ヘキサンから再結晶することで中間体である6,6'-ジ(2-メトキシフェニル)-2,2'-ビピリジンをクリーム色の粉末として2.5 g得た。収率45.6%。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): 3.90 (s, 6H), 7.04 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.14 (dt, J=1.0, 7.6 Hz, 2H), 7.40 (ddd, J=1.0, 1.8, 7.4 Hz, 2H), 7.82 (t, J=7.4 Hz, 2H), 7.92 (dd, J=1.4, 8.0 Hz, 2H), 8.04 (dd, J=1.8 Hz, 7.6 Hz, 2H), 8.50 (dd, J=1.4, 7.4 Hz, 2H).

参考例8-3: 例示化合物(2-88)(2,2'-(2,2'-ビピリジン)-6,6'-ジイルビスフェノール)の製造

反応フラスコにピリジン(10.5 mL、130.20 mmol、20.0当量)を仕込み、次いで濃塩酸(15.6 mL、130.20 mmol、20.0当量)を滴下した。得られた溶液を加熱し、内温が200℃に達するまで水を抜き出しながら加熱攪拌した。内容物を140℃まで冷却した後、参考例8-2で製造した6,6'-ジ(2-メトキシフェニル)-2,2'-ビピリジン(2.4 g、6.51 mmol、1.0当量)を加え、200℃で3時間攪拌した。内容物を冷却して得られた黄色の固体をジクロロメタン/水の懸濁液に加え、水層の酸性度

が7.0になるまで1規定水酸化ナトリウム水溶液を100 mL滴下した。有機層を分液した後に水層をジクロロメタンで3回抽出し、有機層をまとめて減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン）で精製し、ヘキサン/ジクロロメタンから再結晶することで例示化合物（2-88）をクリーム色の粉末として2.0 g得た。収率90.3%。

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): 6.97 (ddd, $J=1.2, 7.1, 8.0$ Hz, 2H), 7.03 (dd, $J=1.2, 8.3$ Hz, 2H), 7.35 (ddd, $J=1.6, 7.1, 8.3$ Hz, 2H), 7.91 (dd, $J=1.6, 8.0$ Hz, 2H), 8.05 (dd, $J=1.7, 7.9$ Hz, 2H), 8.08 (dd, $J=7.4, 7.9$ Hz, 2H), 8.11 (dd, $J=1.7, 7.4$ Hz, 2H), 14.10 (s, 2H).

参考例9：例示化合物（1-11）（[[[2, 2'-[1, 2-フェニレンビス（ニトリロメチリジン）]ビス[フェノレート]]-N, N', O, O']白金(II)）の製造

シュレンクフラスコに塩化白金(II)酸カリウム（500 mg、1.20 mmol、1.0当量）、参考例1で製造した例示化合物（2-11）（418 mg、1.32 mmol、1.1当量）及び水酸化カリウム（168 mg、3.00 mmol、2.5当量）を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、アセトン（10 mL）及び水（10 mL）を順次加え、還流条件で1時間攪拌した。得られた懸濁液からアセトンを回収した後、析出する粗結晶を濾取し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。この粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン/酢酸エチル=20/1）で精製することで、例示化合物（1-11）を赤色綿状物質として399 mg得た。収率65.3%。なお、

有機EL素子の製造に用いる際には昇華 (1.6×10^{-6} Torr、 300°C) にて更に精製し、昇華収率83.8%で例示化合物(1-11)を赤色の粉末として得た。

^1H NMR (500MHz 、 CD_2Cl_2): 6.76 (ddd、 $J=1.1, 6.7, 7.9\text{Hz}$, 2H), 7.23 (dt, $8.7, 0.5\text{Hz}$, 2H), 7.37 (dt, $J=9.6, 3.3\text{Hz}$, 2H), 7.55–7.64 (m, 4H), 7.99 (dt, $J=9.6, 3.3\text{Hz}$, 2H), 8.87 (s, 2H).

発光波長 (CH_2Cl_2): 612.0nm (励起波長: 555.0nm)

参考例10: 例示化合物(1-14) ([2, 2'–[1, 2–フェニレンビス(ニトリロメチリジン)]ビス[4-tert-ブチルフェノール]]–N, N', O, O') 白金(II)の製造

シュレンクフラスコに塩化白金(II)酸カリウム (500mg 、 1.20mmol 、 1.0 当量)、参考例2で製造した例示化合物(2-14) (570mg 、 1.32mmol 、 1.1 当量)及び水酸化カリウム (68mg 、 3.00mmol 、 2.5 当量)を仕込み内部を窒素置換した。次いで、アセトン (10mL) 及び水 (10mL) を順次加え、還流条件で1時間攪拌した。得られた懸濁液からアセトンを回収した後、析出する粗結晶を濾取し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。

この粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/酢酸エチル = $20/1$) で精製することで、例示化合物(1-14)を紫色の粉末として 321mg 得た。収率43.0%。なお、有機EL素子の製造に用いる際には、昇華 (1.3×10^{-5} Torr、 330°C) にて更に精製し、昇華収率81.4%で例示化合物(1-14)を赤色の粉末として得た。

^1H NMR (500MHz 、 CD_2Cl_2): 1.35 (s, 18H),

7. 18 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 7. 33 (dt, $J=9.6$,
3. 3 Hz, 2H), 7. 50 (d, $J=2.6$ Hz, 2H), 7. 66
(dd, $J=2.6$, 9. 1 Hz, 2H), 7. 98 (dt, $J=9.6$,
 $J=3.3$ Hz, 2H), 8. 87 (s, 2H).

5 参考例 11 : 例示化合物 (1-15) ([[2, 2' - [1, 2-フェニ
レンビス (ニトリロメチリジン)] ビス [4, 6-ジ-tert-ブチル
フェノレート]] -N, N', O, O') 白金 (II) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4) -1, 5-ヘキサジ
エニル] 二塩化白金 (II) (300 mg、0. 862 mmol、1. 0 当
10 量)、参考例 3 で製造した例示化合物 (2-15) (513 mg、0. 9
48 mmol、1. 1 当量) 及び水酸化カリウム (121 mg、2. 1
55 mmol、2. 5 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで2
-エトキシエタノール (30 mL) を加え、還流下1時間攪拌した。反
応液から溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラ
15 フィー (溶離液 : ヘキサン/トルエン=1/1) 及び再結晶 (溶媒 : メ
タノール) にて精製することで、例示化合物 (1-15) を赤色の粉末
として432 mg 得た。収率68. 3%。なお、有機EL素子の製造に
用いる際には、昇華 (8.0×10^{-6} Torr、300°C) にて更に精
製し、昇華収率82. 1%で例示化合物 (1-15) を赤色の粉末とし
20 て得た。

^1H NMR (500 MHz、 CD_2Cl_2) : 1. 36 (s, 18H),
1. 56 (s, 18H), 7. 30-7. 34 (m, 2H), 7. 38 (d,
 $J=2.6$ Hz, 2H), 7. 68 (d, $J=2.6$ Hz, 2H), 7.
98-8. 03 (m, 2H), 8. 91 (s, 2H).

25 蛍光発光波長 : 639. 6 nm (励起波長 : 575. 0 nm)

参考例 12 : 例示化合物 (1-26) ([[2, 2' - [1, 2-フェニ

レンビス (ニトリロメチリジン)] ビス [4-メトキシフェノレート]]
-N, N', O, O'] 白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに塩化白金 (II) 酸カリウム (500 mg、1.
20 mmol、1.0 当量)、参考例 4 で製造した例示化合物 (2-26)
5 (499 mg、1.32 mmol、1.1 当量) 及び水酸化カリウム (1
68 mg、3.00 mmol、2.5 当量) を仕込み内部を窒素置換し
た。次いで、アセトン (10 mL) 及び水 (10 mL) を順次加え、還
流条件で 1 時間攪拌した。得られた懸濁液からアセトンを回収した後、
析出する粗結晶を濾取し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。こ
10 の粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロ
メタン/メタノール = 20/1) で精製することで、例示化合物 (1-
26) を黒褐色の粉末として 367 mg 得た。収率 53.7%。

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): 3.82 (s, 6H), 6.
98 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 9.4$ Hz, 2
15 H), 7.28 (dd, $J = 3.2, 9.4$ Hz, 2H), 7.36 (d
t, $J = 9.6, 3.3$ Hz, 2H), 8.00 (dt, $J = 9.7, 3.$
3 Hz, 2H), 8.86 (s, 2H)。

参考例 13: 例示化合物 (1-72) ([2, 2' - [2, 3-ナフタ
レンジイルビス (ニトリロメチリジン)] ビス [フェノレート]] -N,
20 N', O, O'] 白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに塩化白金 (II) 酸カリウム (500 mg、1.
20 mmol、1.0 当量)、参考例 6 で製造した例示化合物 (2-72)
(487 mg、1.32 mmol、1.1 当量) 及び水酸化カリウム (1
68 mg、3.00 mmol、2.5 当量) を仕込み、内部を窒素置換
25 した。次いで、アセトン (10 mL) 及び水 (10 mL) を順次加え、
還流条件で 1 時間攪拌した。得られた懸濁液からアセトンを回収した後、

析出する粗結晶を濾取し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。
この粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロ
ロメタン／酢酸エチル＝10／1、次いでジクロロメタン／メタノール
＝20／1）で精製することで、例示化合物（1-72）を暗紫色の粉
末として377mg得た。収率56.2%。なお、有機EL素子の製造
5 に用いる際には、昇華（ 8.0×10^{-6} torr、340℃）にて更に
精製し、昇華収率80.0%で例示化合物（1-72）を暗紫色の粉末
として得た。

^1H NMR（500MHz、 CD_2Cl_2 ）：6.81（ddd， $J=1.1, 6.7, 7.9$ Hz，2H），7.25（d， $J=8.6$ Hz，2H），
10 7.56－7.64（m，4H），7.69（dd， $J=1.8, 8.1$ Hz，2H），7.96－8.04（m，2H），8.42（s，2H），
9.13（s，2H）。

参考例14：例示化合物（1-73）（[[2, 2'－[2, 3-ナフタ
レンジイルビス（ニトリロメチリジン）]ビス[4-tert-ブチルフ
15 エノラート]]-N, N', O, O'）白金（II）の製造

シュレンクフラスコに塩化白金（II）酸カリウム（500mg、1.
20 mmol、1.0当量）、参考例7で製造した例示化合物（2-73）
（636mg、1.32 mmol、1.1当量）及び水酸化カリウム（1
68mg、3.00 mmol、2.5当量）を仕込み、内部を窒素置換
した。次いで、アセトン（10mL）及び水（10mL）を順次加え、
還流条件で1時間攪拌した。得られた懸濁液からアセトンを回収した後、
析出する粗結晶を濾取し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。
この粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロ
25 ロメタン／酢酸エチル＝50／1）で精製することで、例示化合物（1
-73）を赤色綿状物質として333mg得た。収率41.3%。なお、

有機EL素子の製造に用いる際には、昇華 (4.0×10^{-6} torr、
330℃) にて更に精製し、昇華収率87.2%で例示化合物 (1-7
3) を黒紫色の結晶として得た。

^1H NMR (500MHz、 CD_2Cl_2): 1.37 (s, 18H),
5 7.16 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.48-7.56 (m, 4H),
7.67 (dd, $J=2.6, 9.0\text{Hz}$, 2H), 7.92 (dt, J
=9.5, 3.2Hz, 2H), 8.35 (s, 2H), 9.05 (s,
2H).

参考例15: 例示化合物 (1-88) ([2, 2'-(2, 2'-ビピリ
10 ジン)-6, 6'-ジイルビス [フェノレート]]-N, N', O, O')
白金 (II) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジ
エニル] 二塩化白金 (II) (100mg、0.287mmol、1.0当
量)、参考例8-3で製造した例示化合物 (2-88) (108mg、0.
15 316mmol、1.1当量) 及び水酸化カリウム (40mg、0.7
18mmol、2.5当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで2
-エトキシエタノール (10mL) を仕込み、還流条件下で1時間攪拌
した。得られた褐色の懸濁液から結晶を濾取し、ヘキサンで洗浄した。
この粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: 塩化メチ
20 レン/メタノール=20/1) で精製し、ヘキサン/ジクロロメタンか
ら再結晶することで、例示化合物 (1-88) を赤橙色の粉末として1
19mg得た。収率77.7%。

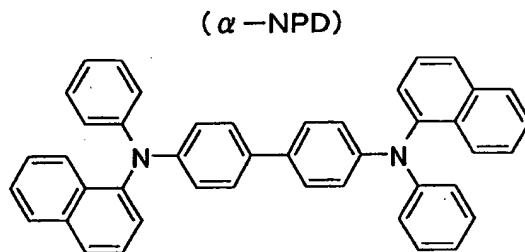
^1H NMR (500MHz、 CD_2Cl_2): 6.80 (ddd, $J=1.$
1, 6.7, 8.1Hz, 2H), 7.29 (br d, 8.5Hz, 2
25 H), 7.39 (ddd, $J=1.7, 6.7, 8.3\text{Hz}$, 2H), 7.
92 (br d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 8.00 (br d, 8.3

H z, 2 H), 8.08–8.15 (m, 2 H), 8.20–8.25 (m, 2 H).

実施例 1

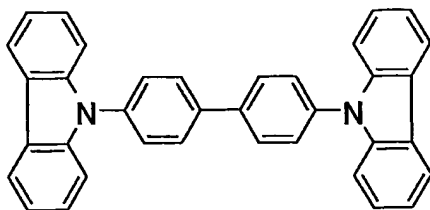
5 ガラス基板 (g) 上に、陽極 (f)、正孔輸送層 (e)、ホスト材料と
ドープ材料からなる発光層 (d)、正孔ブロック層 (c)、電子輸送層 (b)
及び陰極 (a) を、ガラス基板 (g) 側から順に形成することにより、
図 1 に示す構成の有機 EL 素子を作製した。この有機 EL 素子は、陽極
10 (f) と陰極 (a) にそれぞれリード線が接続され、陽極 (f) と陰極
(a) との間に電圧を印加できるようになっている。各層の材料及び製
法を、以下順次説明する。

まず、陽極 (f) は ITO 膜からなり、ガラス基板 (g) に被着され
ている。正孔輸送層 (e) は、下記式で示される化合物 (α -NPD)
を、真空蒸着法にて陽極 (f) 上に 40 nm の厚さで被着させること
15 より形成される。

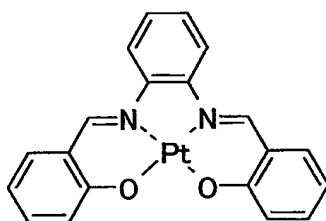


また、ホスト材料とドープしたリン光発光材料を含む発光層 (d) は、
下記式で示される化合物 (CBP) と参考例 9 で製造した、下記式で示
20 される白金錯体 (1-11) の両者を用い、これらを同時に真空蒸着 (ド
ープ 3%) により正孔輸送層 (e) 上に 35 nm の厚さで被着させるこ
とにより形成した。

(CBP)



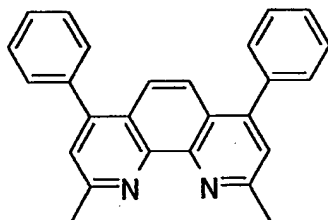
(1-11)



5

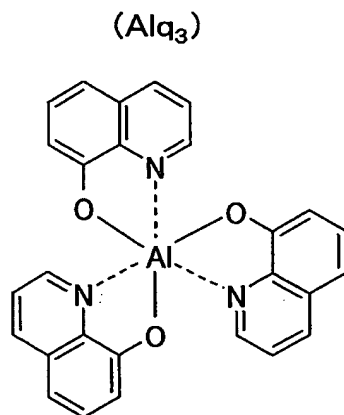
さらに、正孔ブロック層 (c) は、下記式で示される化合物 (BCP) を真空蒸着法にて発光層 (d) 上に 10 nm の厚さで被着させることにより形成した。

(BCP)



10

電子輸送層 (b) は、下記式で示される化合物 (Alq₃) を真空蒸着法にて正孔ブロック層 (c) 上に 35 nm の厚さで被着させることにより形成した。



陰極 (a) は、電子輸送層 (b) 側から順に、Mg と Ag を 10 : 1
の比率で 100 nm の厚さで真空共蒸着した後、Ag をさらに 10 nm
5 の厚さで真空蒸着した積層体により構成した。

得られた有機 EL 素子の陽極 (ITO) (f) 側にプラス、陰極 (a)
側にマイナスの電圧を印加したところ、非常に低い電圧から安定な発光
が確認された。素子の外部量子効率、輝度 100 cd/m² において
4.9% と極めて高効率であった。さらに、発光層 (d) に用いた化合
10 物 (1-11) に起因する非常に色純度の高い赤色発光が得られた。

上記実施例 1 で作成した有機 EL 素子特性をまとめて、次の表 1 に示
す。

表 1 : 作成した素子の特性

実施 例	発光層	ELピーク (nm)	CIE色度点 @100 cd / m ²	外部量子効率 (%) @100 cd / m ²	発光効率 (lm/W) @100 cd / m ²
1	1-11 (3%)、 CBP	627.4	0.64、 0.35	4.9	1.7

実施例 2

実施例 1 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に参考例 11 で製造した、下記式で示される白金錯体 (1-15) を、白金錯体 (1-11) の代替として用いた素子を作成した。この有機 EL 素子の特性をまとめて、表 2 に示す。

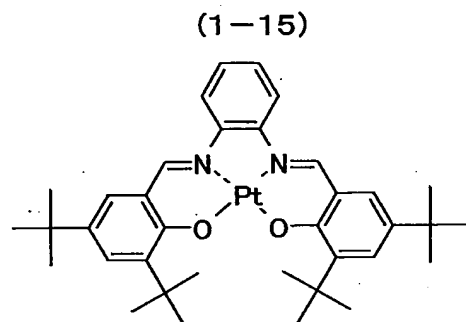


表 2 : 作成した素子の特性

実施例	発光層	ELピーク (nm)	CIE色度点 @100cd/ m ²	外部量子効率 (%) @100cd/ m ²	発光効率 (lm/W) @100cd/ m ²
2	1-15 (3%)、 CBP	647.1	0.67、 0.30	5.0	1.0

比較例 1

実施例 1 及び実施例 2 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に、特性の良好な赤色燐光発光材料として既知の下記式で示される (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィナト-N, N, N, N) 白金 (II) (Pt(OEP)) を、白金錯体 (1-11) 及び白金錯体 (1-15) の代替として用いて素子を作

成した。この有機EL素子の特性をまとめて、表3に示す。

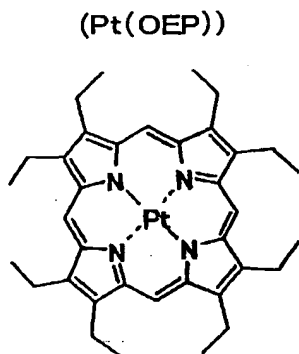


表3：作成した素子の特性

比較例	発光層	ELピーク (nm)	CIE色度点 @ 100 cd /m ²	外部量子効率 (%) @ 100 cd /m ²	発光効率 (lm/W) @ 100 cd /m ²
1	Pt(OEP) (3%)、 CBP	648	0.72、 0.27	2.6	0.3

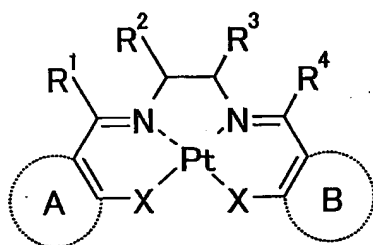
実施例1、実施例2及び比較例1の有機EL素子特性を比較すると、発光色については何れの素子共に高い色純度の赤色を示すことが判る。一方、素子の効率では、実施例1の素子が比較例1の素子に比べ外部量子効率において1.88倍、発光効率において5.67倍優れていることが判る。更に、実施例2の素子は比較例1の素子に比べ、外部量子効率において1.92倍、発光効率において3.33倍優れていることが判る。これらの結果より明らかなように、本発明に係る白金錯体(1)を含有する有機EL素子は、極めて優れた色純度、外部量子効率並びに発光効率を示すものである。

発明の効果

- 本発明に係る白金錯体を含有する発光素子は、色純度に優れるとともに、外部量子効率、発光効率においても極めて優れた特性を示し、本発明により種々の表示素子、中でも高効率な有機EL素子を得ることができる。
- 5

請求の範囲

1. 一般式(1):



(式中、環A及び環Bは、夫々独立して、置換基を有してもよい芳香環または芳香族複素環を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、夫々独立して、水素原子または置換基を表す。但し、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 はそれぞれ結合して環を形成してもよく、該環はさらに結合して縮合環を形成してもよい。)

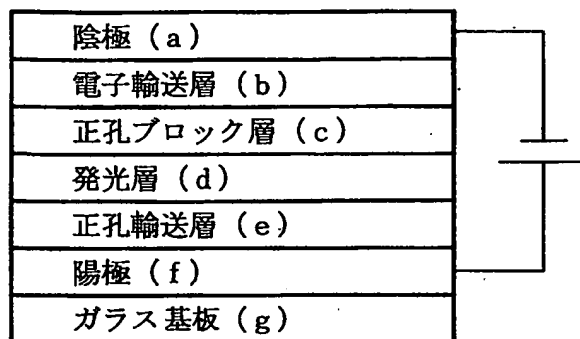
で表される白金錯体を一種以上含有することを特徴とする発光素子。

2. 発光素子が一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子であって、その少なくとも一層に一般式(1)で表される白金錯体を一種以上含有する、請求の範囲第1項に記載の発光素子。

3. 発光素子が有機電界発光素子(有機EL素子)である請求の範囲第2項に記載の発光素子。

4. 少なくとも一層に含有される白金錯体が、有機電界発光素子の発光層におけるドーピング材料として作用し得るものである請求の範囲第2項又は第3項に記載の発光素子。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/31896 A2 (E.I. DU PONT DE NEWMOURS AND CO.), 18 April, 2002 (18.04.02), & EP 1364419 A2	1-4
X	JP 5-9470 A (Pioneer Electronic Corp.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; Par. Nos. [0010] to [0018], [0033] (Family: none)	1-4
X	JP 10-67984 A (Futaba Corp.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims 7, 8 & US 6410166 B1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-123981 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; Par. Nos. [0093], [0069] (Family: none)	1-4
X	JP 2003-123980 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; Par. No. [0050] (Family: none)	1-4
A	JP 2000-48960 A (Bayer AG.), 18 February, 2000 (18.02.00), & EP 969532 A2 & DE 19829948 B	1-4
A	JP 2001-3043 A (Mitsumi Electric Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claim 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)、REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/31896 A2 (E.I. DU PONT DE NEWMOURS AND CO MPANY) 2002.04.18 & EP 1364419 A2	1-4
X	JP 5-9470 A (パイオニア株式会社) 1993.01.19, 特許 請求の範囲、【0010】～【0018】、【0033】(ファミリーな し)	1-4
X	JP 10-67984 A (双葉電子工業株式会社) 1998.03.1 0、請求項7、8 & US 6410166 B1	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
03.08.2004	24.8.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子	4V 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-123981 A (キャノン株式会社) 2003.04.25、特許請求の範囲、【0093】、【0069】(ファミリーなし)	1-4
X	JP 2003-123980 A (キャノン株式会社) 2003.04.25、特許請求の範囲、【0050】(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-48960 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000.02.18 & EP969532 A2 & DE 19829948 B	1-4
A	JP 2001-3043 A (ミツミ電機株式会社) 2001.01.09、請求項1 (ファミリーなし)	1-4